

sich leicht als kristalline Verbindung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 70% Ausbeute erhalten und mit Nucleophilen und Elektrophilen umsetzen.

[8] K. Dimroth, H. Kaletsch, Pol. J. Chem., im Druck.

[9] M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 101, 3535 (1979).

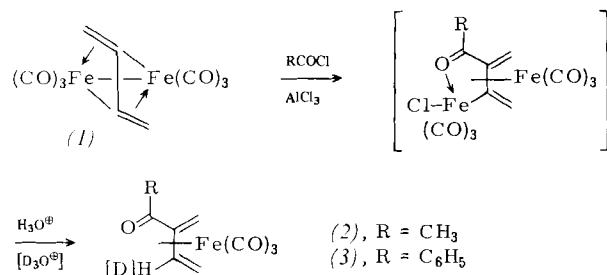
2-Acylbutadiene und deren Tricarbonylisen-Komplexe aus Butatrien(hexacarbonyl)dieisen-Komplexen durch Friedel-Crafts-Acylierung^[**]

Von Michel Franck-Neumann, Daniel Martina und Francis Brion^[*]

Butadien und einfache methylierte Butadiene werden als Tricarbonylisen-Komplexe unter Friedel-Crafts-Bedingungen in 1-Stellung leicht acyliert^[1].

Offenkettige 1,3-Diene, die in 2-Stellung eine Acylgruppe tragen, sind dagegen schwieriger zugänglich^[2]; weder 2-Acetyl- noch 2-Benzoylbutadien ist bekannt.

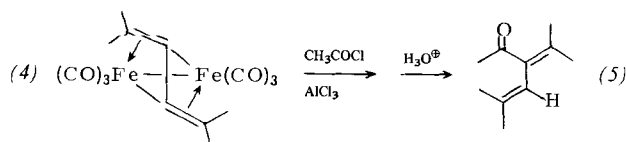
Wir beschreiben die Möglichkeit, 2-Acylbutadiene, die wir in anderem Zusammenhang benötigten^[3], durch eine mit der Friedel-Crafts-Acylierung verwandte Reaktion zu gewinnen. In 1,4-Position halogenierte 2-Butine geben mit Carbonylisen-Verbindungen Komplexe^[4a] der Stöchiometrie Butatrien- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, deren Röntgen-Strukturanalyse auf zwei $\text{Fe}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen in 2- und 3-Stellung hinweist^[4b]. Durch elektrophilen Angriff könnten hieraus 2-substituierte Butadiene entstehen. Tatsächlich bilden sich aus Butatrien(hexacarbonyl)dieisen (1)^[5] und Acetyl- oder Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid direkt die 2-substituierten Butadieneisen-Komplexe (2) bzw. (3), die in 80 bzw. 45% Ausbeute als luftstabile Verbindungen isoliert wurden.



Der organische Ligand in (1) wird nicht nur acyliert, sondern auch hydriert. Dies geschieht mit größter Wahrscheinlichkeit bei der Aufarbeitung in stark saurem Medium über einen Insertionskomplex; ein derartiger Verlauf wird bei der Umsetzung von 2-Brom- oder 2,3-Dichlorbutadien mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ angenommen^[6]. Dafür spricht auch, daß bei der Reaktion AlCl_3 und RCOCl im Überschuß verwendet werden müssen sowie die Tatsache, daß bei der Herstellung von (2) die Aufarbeitung mit D_2O zum 3-Deuterio-Analogon von (2) führt.

Der Tetramethylbutatrien-Komplex (4)^[7] reagiert mit Acetylchlorid und AlCl_3 direkt zum freien 3-Acetyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (2-Acetyl-1,1,4,4-tetramethylbutadien) (5) (flüchtig, daher nur in 40% Ausbeute isoliert^[8]),

da die für die Komplexerhaltung notwendige cisoiden Anordnung hier nicht mehr möglich ist^[9].



Im Gegensatz dazu konnten wir bisher kein freies 2-Acetylbutadien isolieren. Bei Abspaltungsversuchen werden aus dem Komplex (2) das Dimer (6) als farblose Flüssigkeit in 75%^[10] oder, in Gegenwart von Cyclopentadien, die Diels-Alder-Addukte (7), (8) und (9) in 95% Gesamtausbeute erhalten (siehe Tabelle 1).

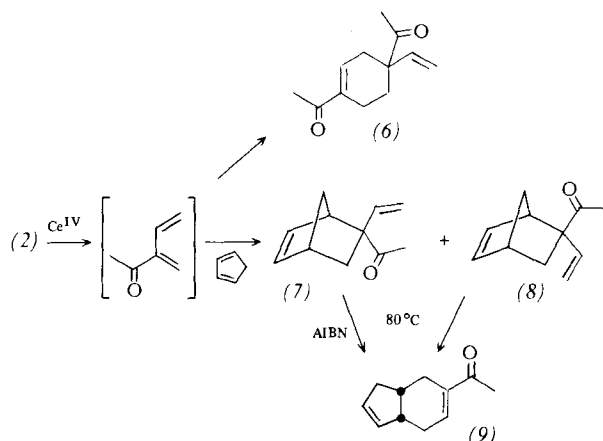


Tabelle 1. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen (6)–(9) [a].

(6): IR (CHCl_3): $\nu = 1700, 1655 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$); ¹ H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.12$ (s, 3 H), 2.26 (s, 3 H), andere H als Multipletts zwischen 1.75 und 2.80 (6 H), 5.13 (dd, $J = 1.3$ und 16.6 Hz, 1 H), 5.25 (dd, $J = 1.3$ und 10.4 Hz, 1 H), 5.90 (dd, $J = 10.4$ und 16.6 Hz, 1 H), 6.93 (m, 1 H)
(7) [b]: ¹ H-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 1.35$ (breites s, 2 H), 1.51 (dd, $J = 3.5$ und 12 Hz, 1 H), 1.80 (s, 3 H), 2.17 (breites d, $J = 12$ Hz, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 2.80 (m, 1 H), 4.91 (d, $J = 11$ Hz, 1 H), 4.97 (d, $J = 17$ Hz, 1 H), 5.75 (dd, $J = 11$ und 17 Hz, 1 H), andere H als Multipletts zwischen 0.95 und 1.50 (3 H) sowie 5.80 und 6.10 (2 H)
(8): IR (CCl_4): $\nu = 1715$ ($\text{C}=\text{O}$), 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); ¹ H-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 1.91$ (s, 3 H), 2.32 (dd, $J = 4$ und 12 Hz, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 3.10 (m, 1 H), 4.78 (d, $J = 17$ Hz, 1 H), 4.86 (d, $J = 11$ Hz, 1 H), 5.65 (dd, $J = 11$ und 17 Hz, 1 H), andere H als Multipletts zwischen 0.95 und 1.50 (3 H) sowie 5.80 und 6.10 (2 H)
(9): IR (CCl_4): $\nu = 1675$ ($\text{C}=\text{O}$), 1635 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); ¹ H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.31$ (s, 3 H), 5.64 (breites Abm, 2 H), 7.09 (breites t, $J = 5$ Hz, 1 H), andere H als Multipletts zwischen 1.85 und 3.15 (8 H)

[a] Die Verbindungen (7), (8) und (9) entstanden im Verhältnis 2:3:5; sie konnten durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie über Silicagel Si 60 (5–15 μ) mit Hexan/Ether (20:1) getrennt werden. [b] (7) weist im IR-Spektrum die gleichen charakteristischen Banden wie (8) auf.

Die beiden Norbornen-Derivate (7) und (8) lassen sich in das bicyclische Keton (9) umlagern, wobei (8) nur kurze Zeit (ca. 1 h) in Benzol auf 80°C erwärmt werden muß; (7) reagiert bei gleicher Temperatur langsamer (Halbwertszeit etwa 3 h) und nur in Gegenwart eines Radikalinitiators wie Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

Bei der erhöhten Reaktivität von 2-Acetylbutadien, die einerseits auf einer präferentiellen *s-cis*-Konfiguration^[11a] und andererseits auf einem sehr radikophilen Charakter^[11b] beruhen mag, ist es um so vorteilhafter, dieses Dien als stabilen Tricarbonylisen-Komplex zur Verfügung zu haben.

Arbeitsvorschrift

Zu einem Gemisch von 8.0 g (60 mmol) wasserfreiem AlCl_3 und 8.8 g (110 mmol) Acetylchlorid in 120 mL

[*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, Dr. D. Martina, Dr. F. Brion
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687
Institut de Chimie de l'Université
1, rue Blaise Pascal, F-67 008 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Aide DGRST n° 77-7-0760) unterstützt. Der BASF AG danken wir für Pentacarbonylisen.

CH₂Cl₂ wird tropfenweise innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur eine Lösung von 8.0 g (24 mmol) (1) in 50 mL CH₂Cl₂ gegeben. Danach wird noch 1 h gerührt. Das Gemisch wird bei 0°C mit 100 mL Eiswasser versetzt. Nach zweimaligem Extrahieren mit jeweils 50 mL CH₂Cl₂ werden die organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand über Silicagel (Merck Si 60) mit Hexan/Ether (9:1) chromatographiert; es werden 4.47 g (2) (79%) als gelb-oranges Öl isoliert. IR (CCl₄): ν = 2060, 1995, 1985 (CO); 1690 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.23 (d, *J* = 3.0 Hz, 1 H), 0.57 (dd, *J* = 2.0 und 10.0 Hz, 1 H), 2.06 (dd, *J* = 2.0 und 7.0 Hz, 1 H), 2.35 (dd, *J* = 3.0 und 1.3 Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H), 6.17 (breites dd, *J* = 7.0 und 10.0 Hz, 1 H).

Eingegangen am 19. Januar 1981 [Z 862]

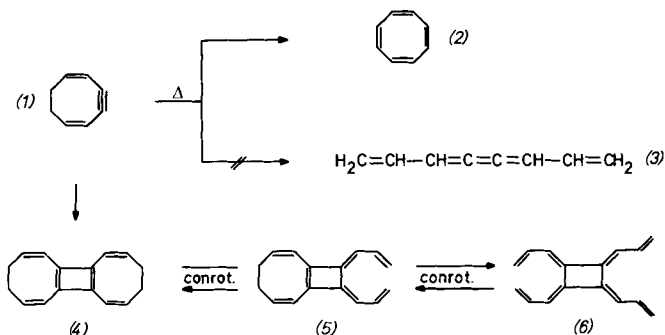
- [1] E. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, Chem. Commun. 1969, 1124; R. E. Graf, C. P. Lillya, J. Organomet. Chem. 166, 53 (1979).
- [2] Siehe z. B. R. Lantzsch, D. Arlt, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1757.
- [3] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, Angew. Chem. 90, 736 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 690 (1978).
- [4] a) K. K. Joshi, J. Chem. Soc. A 1966, 594; b) D. Bright, O. S. Mills, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2465.
- [5] (1) wurde in Toluol bei 80°C aus 1,4-Dibrom-2-buten und Fe₂(CO)₉ (1:2.8) in 45% Ausbeute hergestellt (11%, aus 1,4-Dichlor-2-buten und Fe₂(CO)₉K₂ [4a]).
- [6] R. N. Greene, C. H. Depuy, T. E. Schroer, J. Chem. Soc. C 1971, 3115; S. M. Nelson, C. M. Regan, M. Sloan, J. Organomet. Chem. 96, 383 (1975).
- [7] (4) kann nach [4a] in 65% Ausbeute aus dem freien Cumulen und Fe₂(CO)₉ gewonnen werden. Die Herstellung ist jedoch einfacher, wenn – analog zu der von (1) – 2,5-Dibrom-2,5-dimethyl-3-hexin mit Fe₂(CO)₉ umgesetzt wird (45% Ausb.).
- [8] (5) wurde schon früher durch präparative Gaschromatographie aus dem Photolysegemisch von 4-Acetyl-5-isopropyl-3,3-dimethyl-3H-pyrazol isoliert: C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, Tetrahedron 33, 751 (1977).
- [9] So gibt z. B. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (1,1,4,4-Tetramethyl-butadien) selbst mit Fe(CO)₅ den Tricarbonylisen-Komplex des 2,5-Dimethyl-1,3-hexadiens (1-Isopropyl-3-methyl-1,3-butadiens): G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar, R. Pettit, J. Org. Chem. 29, 3620 (1964).
- [10] Der dem Diketon (6) entsprechende Diester ist bekannt, was die Identifizierung erleichterte: L. K. Snyder, L. Skattebøl, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholt, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 2061 (1975); J. M. McIntosh, R. A. Sieler, J. Org. Chem. 43, 4431 (1978).
- [11] a) Siehe z. B. A. J. P. Devaquet, R. E. Townshend, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 98, 4068 (1976); b) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979).

Untersuchung der Valenzisomerie Cyclobutadien – Bismethylen-cyclobuten – [4]Radialen^[**]

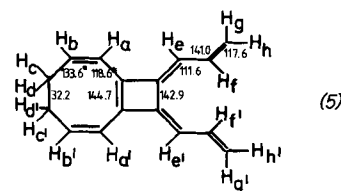
Von Herbert Meier, Toni Echter und Oswald Zimmer^[*]

Die kurze Lebensdauer hoch gespannter cyclischer Alkine wird häufig durch Di-, Tri- und Oligomerisationen verursacht, wie sich z. B. bei Cyclohexin^[1a] oder 1,2-Didehydrocyclooctatetraen^[1b] zeigt.

Das von uns isolierte 1,5-Cyclooctadien-3-in (1)^[2] isomerisiert bei höheren Temperaturen zu 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (2). Bei Raumtemperatur ist hingegen – bei Vermeidung eines alkalischen Milieus – eine nahezu quantitative Dimerisierung zu dem Cyclobutadien (4) zu beobachten. Die Halbwertszeit von (1) in 0.3 M Lösung in Chloroform beträgt ca. 2 h. (4) kann sich stabilisieren durch conrotato-



rische electrocyclische Ringöffnung zum Bicyclus (5), einem Bismethylen-cyclobuten, oder sogar zum Monocycclus (6), einem [4]Radialen. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Gemischs der Dimere liegt im Gleichgewicht fast nur (5) vor. Anders als das farblose Edukt (1) ist (5) intensiv gelb.



Aus dem 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum^[3] wird deutlich, daß sechs Sorten chemisch nicht-äquivalenter, olefinischer Protonen vorhanden sind. Bei tiefstem Feld (δ = 6.84) absorbieren die Protonen H_f und H_{f'}. Durch Entkopplungsexperimente wurden als Kopplungspartner H_e, H_g und H_h bzw. H_{e'}, H_{g'} und H_{h'} (δ = 5.90, 5.28 bzw. 5.17) identifiziert. Die Protonen am intakten Achtring bilden näherungsweise ein ABXX'-System. H_a und H_{a'} absorbieren als Dublett bei δ = 6.27 und H_b und H_{b'} als Multipllett bei δ = 6.23. Die chemische Äquivalenz von H_c und H_{c'} sowie von H_d und H_{d'} (δ = 2.34) wird durch einen schon bei Raumtemperatur stattfindenden Umlappprozess hervorgerufen. Die acht ¹³C-NMR-Absorptionen von (5) ergeben unter off-resonance-Bedingungen zwei Singulets, vier Dubletts und zwei Triplets. Anhand der bekannten ¹³C-NMR-Daten von Bis(methylen)cyclobuten^[4] haben wir die in der Formel angegebene Zuordnung getroffen.

Prinzipiell könnte (5) auch dadurch entstehen, daß die electrocyclische Ringöffnung bereits bei (1) stattfindet, und das dabei gebildete 1,3,4,5,7-Octapentaen (3) mit (1) eine [2_π + 2_π]-Cycloaddition eingeht. Dieser Weg ist auszuschließen, da die monomolekulare Reaktion (1) → (3) dann schon in der Gasphase bei der Herstellung von (1) zu beobachten sein müßte.

Hält man die Chloroformlösung von (5) einige Tage bei Raumtemperatur, werden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der Protonen H_a und H_b kleiner und die der Protonen des offenkettigen Teils größer. Das spricht für eine weitere Valenzisomerisierung zum Radialensystem (6). Hand in Hand damit geht eine Polymerisierung, die die Untersuchung dieses Prozesses erschwert.

cis,cis-1,3,5,7-Octatetraen cyclisiert sehr rasch und vollständig zu 1,3,5-Cyclooctatrien^[5a]. An den Dimethylverbindungen konnten Huisgen et al.^[5b] Gleichgewicht und Stereochemie ausführlich untersuchen. Dabei zeigte sich, daß bei Raumtemperatur die Cyclooctatriene im Gleichgewicht stark dominieren. Die niedrige Energiebarriere dieser [π₈]-Valenzisomerisierungen ist auch bei unserem Beispiel gegeben. Allerdings liegt hier wegen der energetisch ungünstigen Cyclobutadien-Struktur von (4) das Gleichgewicht auf der Seite von (5).

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. T. Echter, Dipl.-Chem. O. Zimmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.